

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-149724

(43)Date of publication of application : 03.07.1987

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

(21)Application number : 60-296443

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 24.12.1985

(72)Inventor : NAKAJIMA TADASHI
TOYOSAWA SHINICHI
SUZUKI KINYA
MIYAZAKI TADAAKI
KITAMURA TAKASHI
KAWAGOE TAKAHIRO

(54) PRODUCTION OF POLYANILINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain polyaniline having a large discharge capacity and being useful as an electrode material for cells, photocells, etc., by subjecting polyaniline to reduction treatment and/or alcohol treatment.

CONSTITUTION: Polyaniline obtained by, e.g., an electrolytic polymerization process is subjected to electrolytic reduction treatment for 3W2,500min at a current density of 0.1W80mA/cm², and then subjected to chemical reduction by immersing in a 5W20wt% aqueous hydrazine solution for 10W1,500min or is subjected to alcohol treatment by immersing in a 30wt% or higher solution of an alcohol such as methanol for 5minW24hr at 10W40° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-149724

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月3日

C 08 G 73/00

NTB

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリアニリンの製造方法

⑮ 特 願 昭60-296443

⑯ 出 願 昭60(1985)12月24日

⑰ 発 明 者	中 島	正	東京都世田谷区代田2-10-8
⑰ 発 明 者	豊 澤	真 一	所沢市荒幡1407-15
⑰ 発 明 者	鈴 木	欽 也	小平市小川東町3-3-6-207
⑰ 発 明 者	宮 崎	忠 昭	東大和市立野3-1293-10
⑰ 発 明 者	北 村	隆	八王子市狭間町1464-1, 1-1009
⑰ 発 明 者	川 越	隆 博	所沢市青葉台1302-57
⑱ 出 願 人	株式会社ブリヂストン		東京都中央区京橋1丁目10番1号
⑲ 代 理 人	弁理士 小島 隆司		

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアニリンの製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリアニリンに対し還元処理及び／又はアルコール処理を施すことを特徴とするポリアニリンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子材料として好適なポリアニリン、特に電池、光電池の電極材料として使用した場合に放電容量が大きいポリアニリンを製造し得るポリアニリンの製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

近年、ポリアニリンは、新しい電子材料として、電池、光電池、エレクトロクロミックディスプレイ、各種修飾電極等の応用分野で注目されており、導電性、電気化学活性等の電子物性面での研究開発が盛んである。その結果、アルカリ性溶液中で合成されたポリアニリンは電気化学的に不活性で、

電気化学的に活性なポリアニリンは硫酸等の酸性水溶液中でアニリンを酸化重合することによって得られること、この場合この酸化重合法の中でもエネルギー密度(放電電流及び放電電圧)、各種電極材料としての生産性等の点で、過硫酸塩の如き化学的酸化剤を用いる化学的酸化法に比し、電解酸化(電解重合)法の方が優れていることが見出されている。

また、本出願人は、ポリアニリンをジメチルホルムアミドに浸漬してジメチルホルムアミド可溶部分を溶出除去するなどの後処理により、電子材料として使用した場合の耐久性が向上することを知見し、ジメチルホルムアミド不溶部からなるポリアニリンを既に提案している。(特願昭60-202223号公報)。

上述した如く、ポリアニリンは、その製造法、即ち重合法のみならず、重合して得られた重合体の後処理を工夫することによってその電子材料としての適性を改善する試みが始められている。

一方、ポリアニリンを電子材料に応用した場合、

耐久性等の電子材料としての特性をより一層改良することが求められており、中でも電池、光電池等の電極材料として使用した場合、電池、光電池等の使用寿命の長寿命化のためにより一層の放電容量の増大が望まれている。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、電子材料として好適なポリアニリン、特に電池、光電池等の電極材料として使用した場合に放電容量が大きいポリアニリンを製造し得るポリアニリンの製造方法、とりわけポリアニリンに対する後処理方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明者らは、電子材料としての適性、特に電池、光電池等の電極材料として使用した場合の放電容量を改善し得るポリアニリンの後処理方法につき鋭意検討を行なった結果、ポリアニリンに還元処理を施し、更にはこのような還元処理に加えて又は還元処理に代えてメタノール等のアルコールに浸漬するなどの方法でアルコール処理を施した場合、かかる処理を行なわないポリアニリンに

処理する方法が採用される。

電気化学的還元処理の条件は、電解重合法によりポリアニリンを得るに必要な電位よりも低めの逆電位を印加することが有利であり、 $0.1 \sim 80 \text{ mA/cm}^2$ 、特に $1 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電解を行なうことが好ましく、例えば 1 mA/cm^2 の定電流で $0.30 \sim 0.42 \text{ C/mg}$ 程度の還元を行なうことが好適である。また、電解時間は $3 \sim 2500$ 分、特に $50 \sim 250$ 分程度が好ましく、更に電解液は必要により加熱することもできるが、通常室温で十分である。

化学的還元処理の方法としては、ポリアニリンを水素ガスなどの還元雰囲気中にさらすか、ヒドラジン等の還元剤を含有する溶液中に浸漬するなどの方法があるが、特にポリアニリンを $5 \sim 20\%$ のヒドラジン水溶液中に浸漬する方法が好適に採用される。なお、処理時間は $10 \sim 1500$ 分、特に $180 \sim 720$ 分とすることが好ましい。

他方、本発明に係るポリアニリンのアルコール処理方法としては、ポリアニリンとアルコールと

比べて放電容量が大幅に増大し、上記目的が効果的に達成されることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

従って本発明は、ポリアニリンに対し還元処理及び／又はアルコール処理を施すことを特徴とするポリアニリンの製造方法を提供するものである。以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係るポリアニリンの製造方法は、ポリアニリンに上述したように還元処理及び／又はアルコール処理を行なうものである。この場合、このような処理が施されるポリアニリンを得る方法に制限はなく、化学的重合法、電気化学的重合法などによって得られたポリアニリンを使用することができるが、電解重合法、とりわけ塩酸又はホウフツ酸を用いてアニリンを電解酸化することによって得られたポリアニリンが好適に用いられる。

本発明において、還元処理の方法としては、ポリアニリンをホウフツ酸、塩酸、過塩素酸、硫酸、リン酸、硝酸等の溶液に浸漬し、ポリアニリンを陰極として電解する方法及び／又は化学的に還元

を相互に接触せしめる方法であれば全ての方法を採用し得、例えばアルコールを含有する液中に浸漬する方法、アルコール蒸気中にさらす方法、アルコールをポリアニリンに噴霧する方法等が挙げられる。中でもアルコールを含有する液中に浸漬する方法が有利であり、アルコールを含有する液中にポリアニリンを浸漬して処理する場合には、ポリアニリンをアルコールを含有する液中に 5 分 ~ 24 時間、特に 30 分 ~ 2 時間浸漬することが好ましい。なお、処理温度は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、特に $15 \sim 30^\circ\text{C}$ とすることが好適である。この場合、アルコールを含有する液としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、エチレングリコール、グリセリン等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール及びこれらのアルコールの誘導体などアルコール性水酸基を有する化合物を含有する液であれば、これらの 1 種又は 2 種以上からなる高純度のアルコール液、又はアルコールと水やアセトン、ジエチルエ

ーテル、トルエン等の溶媒との混合溶液のいずれの液でも良いが、アルコールを30重量%以上、とりわけ85重量%以上含有する液が好ましく、特に上記した高純度のアルコール液、中でも脂肪族アルコール、とりわけメタノール、エタノール及びこれらの混合アルコール液が好適に使用される。

本発明はポリアニリンに対し上述した還元処理、アルコール処理を施すものであり、本発明においてはこれらのいずれか一方の処理のみを行なうようにしてもよく、両方の処理を行なうようにしてもよいが、放電容量の点からは両方の処理を行なうことが好ましい。この場合、これら両処理は別別に行なってもよく、アルコール含有液中で電解を行なうという方法で両処理を同時に行なってもよい。また、両処理を別個に行なう場合、まずアルコール処理を施した後に還元処理を行なう方法を採用することができるが、還元処理後、アルコール処理する方法が好適である。また、本発明においては、上記の処理に加えて他の処理、例えば

水酸いはアセトン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で洗浄するなどの処理を施すことができ、電気化学的還元処理後、化学的還元処理を施しもしくは施さずに水、アセトン、ジメチルホルムアミド等で洗浄したり、或いは化学的還元処理を施した後、アルコール処理を行なうなどのことができるが、最も好ましくは電気化学的還元処理を行った後、化学的還元処理及び／又はアルコール処理を行なう方法であり、とりわけ電気化学的還元処理、化学的還元処理、アルコール処理を順次行なう方法である。

発明の効果

以上説明したように、本発明はポリアニリンに対し還元処理及び／又はアルコール処理を施してポリアニリンを製造したことにより、電子材料として好適なポリアニリン、特に電池、光電池等の電極材料として使用した場合に放電容量が大きいポリアニリンが得られるものである。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限され

るものではない。

(実施例1)

アニリン5cc、42%ホウフツ酸15cc、イオン交換水30ccからなる電解溶液をそれぞれ面積4cm²の白金板からなる動作電極及び対極を具備した電解槽中に入れ、20mAの定電流で1.4時間通電して電解重合し、ポリアニリンを得た。

更に、このポリアニリンに対し、上記溶液中において4mAの逆電流で1時間にわたり電気化学的に還元処理し、次いでヒドラジン1水和物の10%水溶液に12時間浸漬して還元剤による還元処理を行なった。しかる後、得られたポリアニリンをメタノールに12時間浸漬処理してから真空乾燥して約36mgの実施例1のポリアニリンを製造した。

次に、上記ポリアニリンを電池電極板とし、リチウムを対極、LiBF₄/プロピレンカーボネイト1mol/lを電解液として用いて電池を構成した。

この電池を用いて、上記ポリアニリン電極板をリチウム対比4Vに達するまで0.5mAの定電流

で充電し、次いでリチウム対比2Vに達するまで0.5mAの定電流で放電を行なったところ、放電容量密度は170Ah/kgであった。

(実施例2)

実施例1のポリアニリンの製造方法において、還元剤による還元処理を省略し、電気化学的還元処理後、イオン交換水で洗浄し、次いでメタノール処理した他は実施例1のポリアニリンの製造方法と同様にして約41mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は14.1Ah/kgであった。

(実施例3)

実施例1のポリアニリンの製造方法において、メタノール処理を省略し、電気化学的還元処理後、イオン交換水で洗浄を行ない、次いで還元剤による還元処理後、真空乾燥した他は実施例1のポリアニリンの製造方法と同様にして約36mgのポリ

アニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は149 AH/kgであった。

(実施例4)

実施例2のポリアニリンの製造方法において、メタノール処理の代りにイオン交換水洗浄処理を施した他は実施例2のポリアニリンの製造方法と同様にして約41mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は125 AH/kgであった。

(実施例5)

実施例2のポリアニリンの製造方法において、メタノール処理に代えてアセトン洗浄を行なった他は実施例2のポリアニリンの製造方法と同様にして約41mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニ

次に、上記ポリアニリンを電池電極板とし、リチウムを対極、LiBF₄/プロピレンカーボネイト1mol/lを電解液として用いて電池を構成した。

この電池を用いて、上記ポリアニリン電極板をリチウム対比4Vに達するまで0.5mAの定電流で充電し、次いでリチウム対比2Vに達するまで0.5mAの定電流で放電を行なったところ、放電容量は105 Ah/kgであった。

(比較例2)

比較例1のポリアニリンの製造方法において、イオン交換水で洗浄する代りにアセトンで洗浄した他は比較例1のポリアニリンの製造方法と同様にして約50mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて比較例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は105 Ah/kgであった。

(比較例3)

比較例1のポリアニリンの製造方法において、イオン交換水で洗浄する代りにDMF（ジメチル

リンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は125 AH/kgであった。

(実施例6)

実施例2のポリアニリンの製造方法において、メタノール処理に代えてDME（ジメトキシエタン）洗浄を行なった他は実施例2のポリアニリンの製造方法と同様にして約41mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は125 AH/kgであった。

(比較例1)

アニリン5cc、42%ホウフツ酸15cc、イオン交換水30ccからなる電解溶液を、それぞれ面積4cm²の白金板からなる動作電極及び対極を具備した電解槽中に入れ、20mAの定電流で1.4時間通電して電解重合し、イオン交換水で洗浄後真空乾燥して約50mgのポリアニリンを製造した。

ホルムアミド）で洗浄した他は比較例1のポリアニリンの製造方法と同様にして約40mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて比較例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は105 Ah/kgであった。

出願人 株式会社ブリヂストン

代理人 小 島 隆 司

特開昭62-149724 (5)

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年2月7日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第296443号

2. 発明の名称

ポリアニリンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都中央区京橋一丁目10番1号
氏 名 (527) 株式会社 プリヂストン
代 表 者 家 入 昭

4. 代 理 人 〒104

住 所 東京都中央区銀座3丁目11番14号
タバクリエートビル5階 電話 (545) 6454
氏 名 井理士 (7930) 小 島 隆 司

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

(1) 明細書の第7頁第10行目「いずれか」とあるのを「いずれか」と訂正する。

(2) 明細書の第12頁第13行目「であった。」の次に改行して次文を挿入する。

「〔実施例7〕

実施例2のポリアニリンの製造方法においてメタノール処理に加えてDMF (ジメチルフォルムアミド) 洗浄を行なった他は実施例2のポリアニリンの製造方法と同様にして22mgのポリアニリンを製造した。

このポリアニリンを用いて実施例1のポリアニリンと同様にして電池を構成し、得られた電池の放電容量密度を測定した結果、放電容量密度は125AH/kgであった。」

以 上

方 式
審 査

